

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09052722 A**

(43) Date of publication of application: **25 . 02 . 97**

(51) Int. Cl

C03B 20/00
C03C 3/06
C03C 4/00
G02B 1/02
// C03B 8/04

(21) Application number: **07210843**

(22) Date of filing: **18 . 08 . 95**

(71) Applicant: **SUMITOMO METAL IND
LTD SUMIKIN SEKIEI KK**

(72) Inventor: **HAYASHI SHIGETOSHI
ARAHORI TADAHISA
NAKAMURA TETSUYUKI**

(54) **OPTICAL SYNTHETIC QUARTZ GLASS
PREFORM, ITS PRODUCTION AND SYNTHETIC
QUARTZ GLASS PRODUCT USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To narrow the variation distribution of refractive index values of the preform by heating an optical synthetic quartz glass base material having an OH group concn. distribution and thereafter, slowly cooling the material under specified conditions.

SOLUTION: In this production, an optical synthetic quartz glass base material which is produced by a vapor-phase axial deposition(VAD) method or direct synthesis and has a 600 to 1,000ppm OH group concn. and a 20 to 100ppm chlorine concn. is heated to a temp. in the range of 1,500 to 2,000°C and thereafter, slowly

cooled at a $\leq 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ cooling rate from the temp. to room temp. to form a virtual temp. distribution so as to compensate the refractive index distribution due to the OH group concn. distribution. Thus, the objective preform in which a region having a maximum OH concn. exists in the central part and the OH concn. values are gradually decreased in the radial directions with this region as the center from the region toward the peripheral part to form a refractive index distribution due to this OH group concn. distribution and which has a $\leq 45\text{ppm}$ difference between the maximum and minimum OH group concn., a 200 to 300mm diameter, a 60 to 150mm length, a refractive index variation width (Δn) of $\leq 1 \times 10^{-6}$ and a $\leq 1\text{ppm}$ chlorine concn., can be produced.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-52722

(43)公開日 平成9年(1997)2月25日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 03 B	20/00		C 03 B 20/00	
C 03 C	3/06		C 03 C 3/06	
	4/00		4/00	
G 02 B	1/02		G 02 B 1/02	
// C 03 B	8/04		C 03 B 8/04	

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全15頁)

(21)出願番号	特願平7-210843	(71)出願人	000002118 住友金属工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22)出願日	平成7年(1995)8月18日	(71)出願人	395006306 住金石英株式会社 兵庫県尼崎市東向島東之町1番地
		(72)発明者	林 茂利 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
		(72)発明者	住友金属工業株式会社内 荒堀 忠久 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
		(74)代理人	住友金属工業株式会社内 弁理士 井内 龍二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学用合成石英ガラス材及びその製造方法、並びに該光学用合成石英ガラス材を用いた合成石英ガラス製品

(57)【要約】

【課題】 光学用合成石英ガラス材の製造において透明ガラス化後の徐冷により生じる屈折率分布及び得られた光学用合成石英ガラス材中に残留する不純物に起因して光学用合成石英ガラス材に屈折率分布が生じる。

【解決手段】 光学用合成石英ガラス材を中央部分にOH基濃度が極大となる領域が存在し、この領域を中心と周辺部分にいくに従ってOH基濃度が次第に低下し、OH基濃度分布に基づく屈折率分布を打ち消すように、仮想温度分布に起因する屈折率分布が形成されており、OH基濃度の最大値と最小値との差が45ppm以下となる構成とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 中央部分にOH基濃度が極大となる領域が存在し、該領域を中心に周辺部分にいくに従ってOH基濃度が次第に低下し、前記OH基濃度の分布に基づく屈折率分布を打ち消すように仮想温度分布に起因する屈折率分布が形成されており、OH基濃度の最大値と最小値との差が45 ppm以下であることを特徴とする光学用合成石英ガラス材。

【請求項 2】 直径が約200～300mmで、長さが約60～150mmであり、屈折率の変動幅(Δn)が 1×10^{-6} 未満であることを特徴とする請求項1記載の光学用合成石英ガラス材。

【請求項 3】 塩素濃度が1 ppm以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の光学用合成石英ガラス材。

【請求項 4】 塩素濃度の最大値と最小値との差が1 ppm以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の光学用合成石英ガラス材。

【請求項 5】 OH基濃度分布を有する光学用合成石英ガラス母材を1500～2000℃の温度に加熱した後、少なくとも1500℃以上の温度から室温まで5℃/分以下の速度で徐冷し、前記OH基濃度の分布に基づく屈折率分布を打ち消すように、仮想温度分布を形成することを特徴とする請求項1～4のいずれかの項に記載の光学用合成石英ガラス材の製造方法。

【請求項 6】 請求項1～4のいずれかの項に記載の光学用合成石英ガラス材を用いて形成されていることを特徴とする合成石英ガラス製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光学用合成石英ガラス材及びその製造方法、並びに該光学用合成石英ガラス材を用いた合成石英ガラス製品に関し、より詳細には紫外領域から赤外領域にわたる広い波長領域における光を利用した機器のレンズ、ミラー、プリズム、窓部材等の光学部品として用いられる光学用合成石英ガラス材及びその製造方法、並びに該光学用合成石英ガラス材を用いた合成石英ガラス製品に関する。

【0002】

【従来の技術】合成石英ガラスは約150nm～約5μmという広い波長範囲で光を透過するため応用範囲が広いこと、熱膨張係数が小さいために光軸のずれが小さく高精度の光学系を構成できること、耐熱性が高いために広い温度範囲で使用できること、高純度な二酸化ケイ素のために高エネルギーの光を照射しても損傷を受けにくいこと等、数々の非常に優れた特性を有している。

【0003】このような優れた特性を生かし、例えば紫外領域から赤外領域にわたる広い波長領域における光を利用した機器のレンズ、ミラー、プリズム、窓部材等の光学部品等に用いられている。

【0004】これらの光学部品の形成に用いられる石英ガラス材料には、種々の特性が要求されるが、特に屈折率の均質性、及び使用波長での耐光性が高いこと(光照射後に透過率が低下しにくいこと)等が要求される。

【0005】このような厳しい条件に適合可能な石英ガラスとして、合成石英ガラスが挙げられる。一般的に合成石英ガラスという呼び名は、出発原料として天然のシリカ原料を用いていない全ての石英ガラスに適用されるが、この合成石英ガラスを製造する方法としては、種々の方法が存在する。従って、原料の純度や製造方法に起因して、製造された合成石英ガラスの不純物元素濃度(金属元素濃度、非金属元素濃度)や欠陥濃度等も様々なグレードのものが存在し、すべての合成石英ガラスが理想的な透過光学系用のガラス材料となり得るわけではない。

【0006】合成石英ガラスの製造法には大別して気相法と液相法があり、光学系に用いられる材料の製造方法としては気相法が主流であるが、この気相法も直接合成法、プラズマCVD法、気相軸付け法(VAD法)等の種類があり、原料や製造方法に起因して合成石英ガラス中における金属等の不純物、OH基、C1、H₂、O₂、酸素過剰欠陥、酸素欠乏欠陥、環構造欠陥等の濃度が異なる。これらの不純物や欠陥等の濃度は、合成石英ガラスの光吸収、蛍光、屈折率等の光学特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】例えば前記VAD法は、バーナーからケイ素化合物、水素、酸素などの原料ガスを鉛直に懸下した種棒に向けて供給し、前記ケイ素化合物を酸素-水素火炎中で加水分解させて生成させた石英ガラスの微粒子を石英製等の種棒の下端部に付着、堆積させて多孔質合成石英ガラスを形成した後、加熱することにより透明ガラス化する合成石英ガラスの製造法であるが、そのためにケイ素化合物として四塩化ケイ素を使用した場合には、塩素やOH基等が合成石英ガラス内に残留し、その濃度が不均一になり易く、これらの不純物に起因して屈折率等に分布が生じるという問題があった。

【0008】また、通常、透明ガラス化は1420～1600℃の温度範囲で行うが、その後の徐冷時の合成石英ガラス体の内部と外部における冷却速度の差に起因して、屈折率に分布が生じる。そして、通常は、主としてOH基の分布によって生じる屈折率の分布と、透明ガラス化後の徐冷によって生じる屈折率分布とが重なり合うため、より大きな屈折率分布を生じ易いという問題があった。

【0009】このような不純物の残留濃度分布に起因する屈折率分布と、製造過程の冷却条件等の熱履歴に起因する屈折率分布とを相反する分布として消去し合うように不純物濃度や加熱後の冷却速度を調整し、実際の屈折

率分布が小さく、良好な品質の光学用石英ガラスを得る方法が提案されている（特開平2-102139号公報、特開平2-239127号公報等）。

【0010】前記特開平2-102139号公報に記載された発明においては、ガラスの中央部分にOH基の極小濃度域を存在させるとともに、周辺部に近づくにつれて徐々に高濃度となるOH基濃度分布を形成する。このとき、前記OH基濃度分布に起因する屈折率分布は中央部分で極大値を有し、周辺部に近づくにつれて低下する分布（以下、凸型分布と記す）をなしている。一方、前記OH基濃度分布に起因する屈折率分布を打ち消すように、熱処理条件を選択することによる屈折率分布を形成する。すなわち、800～1300℃の範囲に所定時間加熱した後、所定の速度で徐冷する方法により仮想温度分布をコントロールし、この仮想温度分布に起因する中央部分に極小値を有し、周辺部に近づくにつれて大きくなる屈折率分布（以下、凹型分布と記す）を形成する。このような相反する不純物濃度に起因する屈折率分布と仮想温度分布に起因する屈折率分布を形成することにより、総合的に屈折率分布が小さく、良好な品質を有する光学用合成石英ガラスを得ることができることが前記公報に記載されている。

【0011】また、特開平2-239127号公報に記載された発明においては、OH基濃度と塩素濃度とに起因した屈折率分布を凸型分布とし、前記凸型の屈折率分布を打ち消すように仮想温度分布をコントロールすることにより凹型の屈折率分布を形成し、総合的に屈折率分布を小さく、良好な品質の光学用合成石英ガラスを得ることができることが記載されている。

【0012】しかしながら、通常の方法で製造した合成石英ガラス中のOH基濃度と塩素濃度は、ガラス塊の内部ほど残留し易いため、いずれも中央部分に極大濃度域があり、その周辺部に近づくにつれて徐々に低濃度となり、前記OH基濃度分布及び塩素濃度分布に起因する屈折率分布はいずれも凹型となる。従って、ガラス塊の中央部分に極小値を有するようなOH基濃度分布及び塩素濃度分布を形成することは難しく、またその濃度分布をコントロールすることは一層難しいため、このような合成石英ガラスの製造方法は現実的な方法ではなく、また仮に製造できたとしても非常に高価なものとなるという課題があった。

【0013】本発明はこのような課題に鑑みなされたものであり、現実的に製造が可能であり、かつ屈折率が均一で屈折率分布がほとんどない光学用合成石英ガラス材及びその製造方法、並びに該石英ガラス材を用いた合成石英ガラス製品を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明に係る光学用合成石英ガラス材は、中央部分にOH基濃度が極大となる領域が存在し、該領域を中心に周辺部分にいくに従ってO

H基濃度が次第に低下し、前記OH基濃度の分布に基づく屈折率分布を打ち消すように、仮想温度分布に起因する屈折率分布が形成されており、OH基濃度の最大値と最小値との差が45ppm以下であることを特徴としている（1）。

【0015】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材は、上記（1）記載の光学用合成石英ガラス材であって、直径が約200～300mmで、長さが約60～150mmであり、屈折率の変動幅（Δn）が 1×10^{-6} 未満であることを特徴としている（2）。

【0016】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材は、上記（1）又は（2）記載の光学用合成石英ガラス材であって、塩素濃度が1ppm以下であることを特徴としている（3）。

【0017】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材は、上記（1）又は（2）記載の光学用合成石英ガラス材であって、塩素濃度の最大値と最小値との差が1ppm以下であることを特徴としている（4）。

【0018】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材の製造方法は、上記（1）～（4）記載の光学用合成石英ガラス材の製造方法であって、OH基濃度分布を有する光学用合成石英ガラス母材を1500～2000℃の温度に加熱した後、前記加熱温度より室温まで5℃/分以下の速度で徐冷し、前記OH基濃度の分布に基づく屈折率分布を打ち消すように、仮想温度分布を形成することを特徴としている（5）。

【0019】また、本発明に係る合成石英ガラス製品は、上記（1）～（4）記載の光学用合成石英ガラス材を用いて形成されていることを特徴としている（6）。

【0020】上記したように本発明に係る光学用合成石英ガラス材は、中央部分にOH基濃度が極大となる領域が存在し、該領域を中心に周辺部分にいくに従ってOH基濃度が次第に低下し、前記OH基濃度の分布に基づく屈折率分布を打ち消すように、仮想温度分布に起因する屈折率分布が形成されている。

【0021】

【発明の実施の形態】前記光学用合成石英ガラス材は、通常、VAD法又は直接合成法等により製造される。また、前記方法のいずれの場合も、通常、四塩化ケイ素の酸素一水素火炎を用いた加水分解により製造されるため、一部にSi(OH)基が形成され、塩素も残留するが、製造法によりその程度が大きく異なる。

【0022】まず、VAD法により製造された光学用合成石英ガラス材について説明する。VAD法では、最初に多孔質合成石英ガラス、いわゆるスート体を形成するので、その後、種々の熱処理を行って緻密化する際にOH基濃度やその分布のコントロールが可能である。前記製造方法についての詳しい説明は後で述べるが、この製造方法により円柱形状の光学用合成石英ガラス材の中心部分にOH基濃度が極大となる領域が形成され、前記領

域を中心に周辺部分にいくに従って次第に低下するOH基濃度の分布が形成される。

【0023】この場合、OH基濃度の最大値は、約60 ppm程度以下であることが好ましく、20~45 ppm程度がより好ましい。また、OH基濃度の最大値と最小値との差は45 ppm以下であることが好ましく、30 ppm以下であるのがより好ましい。

【0024】OH基濃度の最大値と最小値との差が約45 ppmのとき、屈折率の変動幅 (Δn) は約4.5 $\times 10^{-6}$ となり、これより大きい場合には、前記OH基濃度分布に基づく屈折率分布を、仮想温度分布を調節することにより打ち消すのが困難になる。

【0025】本発明に係る光学用合成石英ガラス材は、前記OH基濃度の分布に基づく屈折率分布を打ち消すように、仮想温度分布に起因する屈折率分布が形成されているが、透明ガラス化後、1500°C以上の温度に昇温させ、加熱成形等を行った後又は加熱のみを行った後、冷却する際の速度を調節することにより、この仮想温度分布を調節することができる。この仮想温度分布の調節方法については後述する。

【0026】このようにして得られた光学用合成石英ガラス材は、均質性に優れ、屈折率の変動幅 (Δn) が極めて小さい。前記屈折率の変動幅 (Δn) は、そのサイズにより異なるが、例えば直径が約200~300mmで、長さが約60~150mmとサイズの大きいものにおいても、その屈折率の変動幅 (Δn) が約 1×10^{-6} 未満と小さい。前記サイズよりも小さなものにおいては、当然、屈折率の変動幅は約 1×10^{-6} 未満と小さく、その複屈折率も約3 nm/cm以下となる。

【0027】また、前記光学用合成石英ガラス材はこのような均質性を有することから、少なくとも一方向脈理フリーであり、製造条件によっては三方向脈理フリーと極めて均質性に優れたものとなる。

【0028】本発明に係る光学用合成石英ガラス材は、得られたストート体を、事前仮焼、仮焼、昇温、透明化の工程又はそれに類似する工程を経て透明化しており、このような連続的な処理により前記OH基濃度分布は変曲点を有さなくなる。

【0029】塩素の濃度についても、ストート形成後の加熱処理によってかなりの程度除去することが可能であり、最終的な光学用合成石英ガラス材の濃度は1 ppm以下であることが好ましい。前記塩素の濃度が1 ppmを超えると、屈折率の分布に影響が現われ、OH基濃度の分布や仮想温度分布のコントロールにより屈折率を小さく保つのが難しくなる場合がある。

【0030】金属不純物については、原料中の金属不純物の含有量に大きく左右され、製造方法自体には余り左右されない。従って、いずれの製造方法においても、光学用合成石英ガラス材中の金属不純物の総含有量が0.15 ppm以下であり、A1の含有量が0.01 ppm

以下、Na、K、及びLiの各含有量が0.02 ppm以下、Ca、Fe、Ti、Cr、Ni、P、B、Mg、Cu、Zr、及びZnの各含有量が0.008 ppm以下であることが好ましい。

【0031】次に、直接法により製造された光学用合成石英ガラス材について説明する。

【0032】直接法においても、四塩化ケイ素の酸素一水素火炎を用いた加水分解により製造するが、その際に生成したシリカの粒子を基板上に堆積させて、透明化された合成石英ガラスのインゴットを直接製造する。従って、VAD法の場合のように透明化までの工程でOH基等を除去することができないため、VAD法と比較してOH基濃度が高い。従って、OH基濃度分布の調整は、加水分解を行う際の酸素や水素等の流量の調節により行う。

【0033】このようにして製造される光学用合成石英ガラス材中のOH基濃度は、通常、600~1000 ppm程度であり、前記OH基濃度の好ましい最大値は800 ppm程度である。また、前記OH基濃度の最大値と最小値との差の好ましい範囲はVAD法の場合と同様である。

【0034】OH基濃度が800 ppm程度を超えると、石英ガラス中のOH基濃度のばらつきが増大し、OH基濃度の最大値と最小値との差を45 ppm以下に制御することが困難になる。

【0035】また塩素の濃度は、通常、20~100 ppm程度であり、前記塩素濃度はできるだけ小さいことが好ましいが、20 ppm程度が最小値となる。屈折率を均一にするため、前記塩素の濃度の最大値と最小値との差は1 ppm未満が好ましい。このようにOH基や塩素の不純物濃度は、VAD法と異なるが、その他の特性はVAD法の場合の合成石英ガラスと同様である。

【0036】次に、このような特性を有する光学用合成石英ガラス材の製造方法について説明するが、まず最初に、VAD法による光学用合成石英ガラス材の製造方法について説明する。

【0037】上記したように、原料となる高純度ケイ素化合物としては、例えば四塩化ケイ素が挙げられるが、前記原料中の金属不純物の総含有量が0.05 ppm以下、A1の含有量が0.005 ppm以下、Na、K、及びLiの各含有量が0.008 ppm以下、Ca、Fe、Ti、Cr、Ni、P、B、Mg、Cu、Zr、及びZnの各含有量が0.003 ppm以下であるのが好ましい。

【0038】多孔質合成石英ガラスの合成では、特別な条件は必要でなく、通常の酸水素火炎による加水分解を行えばよい。

【0039】次に、前記工程により得られた多孔質合成石英ガラス（ストート体）を真空下で熱処理等を行って光学用合成石英ガラス材を製造するが、この光学用合成石

英ガラス材の製造工程は、事前仮焼、仮焼、昇温、及び透明化の工程による合成石英ガラス母材の製造工程、及び前記母材を使用して加工等を行った後、加熱成形、冷却、均温化、冷却により合成石英ガラス製品の製造を行う工程とに分けられる。

【0040】ケイ素化合物の加水分解により得られたスート体の空隙は、その分布が不均一で周辺部分に空隙が多く、中央にいくに従って順次空隙が少なくなっており、その密度も周辺部分が小さく、中央に近づくに従って大きくなっている。

【0041】そこで前記事前仮焼により、主としてスート体周辺の最も密度の小さい部分に他の部分を集中させてその密度を高める操作、すなわち焼きしめを行って、スート体の密度を均一化させる。この事前仮焼により、次工程である仮焼工程でのゆっくりとした焼結による脱水効果をスート体全体にわたってほぼ均一に進行させることができ、透明ガラス化後の合成石英ガラス中のOH基濃度を所望の分布を有するように設定することができる。

【0042】この際の加熱は、約1.5~50パスカルの圧力下、約1300~1400℃で1~5時間と、後で行う仮焼よりも若干高い温度で短時間行うのが好ましい。前記事前仮焼の温度が約1300℃未満であると、前記事前仮焼による焼きしめ効果が少なく、他方約1300℃と低温でも加熱時間が5時間を超えるとスート体の密度の低い周辺部分のみならず、スート体全体がゆっくりと焼きしまり、目的とするスート体密度の均一化が進みにくい傾向が表われる。前記事前仮焼の温度が約1400℃を超えると、急激に空隙の収縮が進行し、なかでもスート体周辺部分の焼きしめが急激に進行するため、その表層部分が透明ガラス化し、その後の仮焼、透明化工程により所望の合成石英ガラスを得ることができず、他方1400℃と高い温度でも、加熱時間を1時間未満とすると、焼きしめ効果が得られず、スート体の密度を均一化することができない。

【0043】前記事前仮焼の際の圧力が約1.5パスカルよりも小さいと、加熱の際に酸素が石英ガラスより抜け易くなり、これにより酸素欠乏欠陥が生じて紫外及び真空紫外光の透過率低下の原因となり易く、他方前記事前仮焼の際の圧力が約50パスカルを超えると、スート体の焼きしめ効果が少なく、スート体の密度を均一化することが難しい。

【0044】この後、仮焼処理を同じ真空条件下、約1200~1300℃で約10~40時間行い、スート体中の石英ガラス微粒子中に一部含まれるSi-OHをSi-O-Siに変化させたり付着水を気化脱気せしめ、その際に生じる水分を除去脱水する。また、この仮焼処理によりスート体中のOH基濃度の分布を調整する。前記仮焼の温度が約1200℃未満であると、水分の除去がゆっくりとしか進行せず、OH基濃度が十分に低下せ

ず、またその濃度分布の調整もうまく行かない。他方、前記仮焼の温度が1300℃を超えると、内部から十分に水分が除去されないうちに緻密化てしまい、やはり高濃度のOH基が残留することになる。

【0045】この仮焼工程により、中央部分に近づくに従ってOH基濃度が高く、中央部分にOH濃度の極大値となる部分が存在し、逆に周辺部分にいくに従ってその濃度が低下するOH基濃度分布が形成される。

【0046】事前仮焼を行わず、仮焼のみを行うことも可能であり、この場合には、前記の場合と同じ真空条件下、約1200~1400℃の温度で、10~40時間熱処理を行う。

【0047】前記条件での仮焼により密度の均一化と水分の除去が同時に行われるが、前記した事前仮焼及び仮焼の2段階の加熱と比較して密度の均一化が完全に進行しにくく、透明化処理の時間が長くなる場合がある。

【0048】引き続いて、同じ真空条件下、仮焼後の石英ガラスを加熱して0.5~5℃/分の条件で昇温させ、約1420~1600℃の温度範囲で3~8時間透明化処理を行う。前記透明化の温度が約1420℃未満では、緻密化が進行しにくく生産性が悪くなり、他方前記透明化の温度が約1600℃を超えると電力の消費によりコスト増加となる。

【0049】前記工程の後、約0.5~5℃/分の条件下徐冷することにより、透明化された光学用合成石英ガラス材の母材が製造される。なお、前記透明化の温度が1500℃以上で、かつ該工程の後、約0.5~5℃/分の条件下徐冷された母材は、後述する仮想温度条件を満足することから、そのまま熱処理することなく、切削加工等の冷間加工を行って所定の大きさにして光学用合成石英の製品とすることもできる。

【0050】この後、前記光学用合成石英ガラス材の母材に後述する加熱成形等を行って製品を製造する。勿論、得られた光学用合成石英ガラス材の母材を冷却せず、高温下で引き続き下記の条件で処理を行うことも可能である。

【0051】この際には、前記母材を約1600~2000℃の温度まで加熱し、例えば高純度カーボン等からなる型を用いてプレスすることにより大型のレンズ、ミラー、窓部材等の光学部材の形状を有するものに成形する。この成形された光学用合成石英ガラスを一旦、5~30℃/分の条件で約1500~1600℃まで冷却し、この温度範囲で0~10時間保持する均温化処理を行う。ここで、0時間の場合は、厳密には均温化処理を行っておらず、この温度で冷却速度を切り替えるのみであるが、ここでは0時間の場合も含めて均温化処理ということにする。

【0052】この均温化処理の温度が約1500℃未満であると、徐冷する前の温度が低過ぎるため、下記する仮想温度分布を形成するのが難しくなる。

【0053】前記均温化処理の後、5°C/分未満、好ましくは0.1~4°C/分未満の温度で冷却することにより光学用合成石英ガラス材の仮想温度分布を調整する。

【0054】室温における石英ガラスの密度、屈折率等の特性は、そのガラスが過去の製造過程における高温度域及び前記高温度域から室温までの冷却過程での熱履歴を反映したものであり、仮想温度 (Fictive Temperature) とは、そのガラスが過去の熱履歴のなかで、なじまされたときの温度、すなわち上記特性値が決定されたときの温度をいう (R. Bruckner, J. Non-Crystalline Solids, 5, 1970, pp. 133-134)。この仮想温度の概念は、石英ガラスのみならず、ガラス全般に当てはまる概念であり、もう少し簡略にいいうならば、室温のガラス密度、屈折率等の特性値がその仮想温度 (室温よりも高温度) のガラスの平衡状態の特性値になっていることを意味する。

【0055】図1は前記公報に記載されている石英ガラスの温度と密度との関係を示したグラフである。前述のR. Brucknerによると、第1図に示すように、石英ガラスは約1500°Cにおいて密度が最小になり、1500°Cより高い温度から冷却する場合と、1500°Cより低い温度から冷却する場合とで、石英ガラス中の密度の分布状態が異なることが知られている。すなわち、1500°Cより低い温度から冷却する場合には、周囲が早く冷却されるために内部に比べて周囲がより密度が大きくなり、他方1500°Cよりも高い温度から冷却する場合には、周囲が内部に比べて早く冷却されることは上記の場合と同様であるが、密度は内部に比べて周囲の方が小さくなる。密度と相関関係を有する仮想温度も、前記密度と同様の分布を生じ、仮想温度を測定することにより前記仮想温度に起因する屈折率分布を特定することが可能になるが、本発明の場合のように、約1500°Cより高い温度から冷却すると、内部の仮想温度分布の方が周囲の仮想温度分布より低い状態となり、内部の密度の方が周囲の密度より大きい状態、すなわち内部の方が周囲より屈折率の高い分布が生じ、OH基濃度分布により生じる屈折率分布と逆になるため、お互いの屈折率の変動を打ち消し合い、極めて均一な屈折率分布を形成することができる。

【0056】直接法の場合は、前記したように四塩化ケイ素の加水分解により基台上に直接シリカ粒子を堆積させ、透明化されたインゴットを製造する。従って、VAD法の場合のように透明化されたガラスを得るまでに仮焼等の処理を行う必要はないが、その代わりに前記工程によりOH基濃度や塩素濃度の分布を調整することはできない。そこで、OH基濃度や塩素濃度等の分布は、加水分解を行う際に、酸素-水素火炎の温度や酸素と水素の流量比を所定の値に設定することによりコントロールする。

【0057】直接法の場合において製造されたインゴットの冷却は、通常、加熱炉が大気開放型であることか

ら、大気放冷に近い炉内冷却の条件で行われ、冷却速度の制御は困難である。従って、直接法で製造した合成石英ガラス材の母材は、そのままの熱履歴の状態では、後述する仮想温度分布は形成されない。そこで直接法の場合、もう一度加熱を行い、後述する冷却、又は成形、冷却を行って仮想温度分布を形成する必要がある。この場合の加熱、成形、冷却等の条件は、上記したVAD法の場合と同様である。

【0058】以上説明したように、前記した光学用合成石英ガラスの製造工程により、OH基濃度分布に基づく屈折率変動分布を打ち消すように、仮想温度分布に起因する屈折率変動分布を形成することができ、屈折率の変動幅が極めて小さい光学用合成石英ガラスを製造することが可能となる。

【0059】本発明に係る光学用合成石英ガラス材

(1)によれば、中央部分にOH基濃度が極大となる領域が存在し、該領域を中心に周辺部分にいくに従ってOH基濃度が次第に低下し、前記OH基濃度の分布に基づく屈折率分布を打ち消すように、仮想温度分布に起因する屈折率分布が形成されており、OH基濃度の最大値と最小値との差が45ppm以下であるので、前記光学用合成石英ガラス材の内部全体の屈折が極めて均一となる。

【0060】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材(2)によれば、上記(1)記載の光学用合成石英ガラス材であって、直径が約200~300mmで、長さが約60~150mmであり、屈折率の変動幅(Δn)が 1×10^{-6} 未満であり、大きなサイズのもので、かつ屈折率の変動分布が小さい光学用合成石英ガラス材となる。

【0061】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材(3)によれば、上記(1)又は(2)記載の光学用合成石英ガラス材であって、塩素濃度が1ppm以下であるので、前記塩素に起因する屈折率の影響が殆どなく、透過率の低下も殆どない。

【0062】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材(4)によれば、上記(1)又は(2)記載の光学用合成石英ガラス材であって、塩素濃度の最大値と最小値との差が1ppm以下であるので、前記塩素に起因する屈折率の影響が殆どない。

【0063】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材の製造方法(5)によれば、上記(1)~(4)記載の光学用合成石英ガラス材の製造方法であって、OH基濃度分布を有する光学用合成石英ガラス母材を1500~2000°Cの温度に加熱した後、前記加熱温度より室温まで5°C/分以下の速度で徐冷し、前記OH基濃度の分布に基づく屈折率分布を打ち消すように、仮想温度分布を形成するので、中央部分に極大値となる領域が存在し、該領域を中心に周辺部分にいくに従って次第に低下するように形成されたOH基濃度分布に基づく屈折率変

動分布を打ち消すように、仮想温度分布に起因する屈折率変動分布が形成され、前記光学用合成石英ガラス材の内部全体の屈折率が極めて均一に保たれる。

【0064】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス製品(6)によれば、上記(1)～(4)記載の光学用合成石英ガラス材を用いて形成されているので、屈折率等の光学的特性の均一さに極めて優れた光学用合成石英ガラス製品となる。

【0065】

【実施例及び比較例】以下、本発明の実施例に係る光学用合成石英ガラス材及びその製造方法、並びに該光学用合成石英ガラス材を用いた合成石英ガラス製品を説明する。

【0066】【実施例1～13及び比較例1～11】VAD法により多孔質合成石英ガラス(ストー)を合成した。

【0067】高純度ケイ素化合物である四塩化ケイ素(SiCl₄)を原料とし、酸素-水素火炎中で気相化学反応により石英ガラス微粒子を合成するとともにこれを種棒の周囲に付着、堆積させ、多孔質合成石英ガラス(ストー)を合成した。

【0068】次に、この合成された多孔質合成石英ガラスを表1に示した条件で事前仮焼、仮焼、昇温、透明化、及び冷却を行い、光学用合成石英ガラス母材を製造した。

【0069】次に、前記工程で製造された光学用合成石英ガラス母材の切削、加工等を行い、得られた部材を用いて、表1に示した加熱成形条件で、加熱、成形、均温化処理を行った後、表1に示した速度で冷却することにより仮想温度分布を形成し、光学用合成石英ガラス母材を用いた光学用合成石英ガラス製品の製造を終了した。得られた光学用合成石英ガラス製品の特性を下記の表3に示している。

【0070】なお、屈折率変動分布(Δn)が実施例に係る光学用合成石英ガラス材に比べて大きい、比較例に係る光学用合成石英ガラス材についても、光学用合成石英ガラス材の製造条件、加熱成形条件及び製品特性を下記の表2及び表4に示している。

【0071】なお、仮想温度については、K. M. Davis ら*

*が提案した赤外線分光光度計を用いた方法(K. M. Davis and M. Tomozawa ニューガラスフォーラム 平成5年度第4回シリカガラス研究会 215～255頁 1994年1月17日)により測定し、屈折率変動幅(Δn)については、Zygo社製のフィゾー型干渉計(Mark-I V)により測定し、複屈折率については、オーケ製作所社製の高感度複屈折率測定装置(ADR-300)により測定した。

【0072】【実施例14～17及び比較例12～15】次に、直接法により直接透明の光学用合成石英ガラス母材を製造した。

【0073】まず、高純度ケイ素化合物である四塩化ケイ素(SiCl₄)を原料とし、酸素-水素火炎中で気相化学反応により石英ガラス微粒子を合成するとともにこれを基台上に堆積させ、光学用合成石英ガラス母材を製造した。

【0074】このときの四塩化ケイ素の不純物濃度は約0.01 ppm以下であり、水素ガス中の不純物濃度は約50 ng/Nm³以下、酸素ガス中の不純物濃度は約50 ng/Nm³以下であった。なお、水素ガス又は酸素ガス中の不純物の分析は、硝酸溶液中にガスをバーリングさせて通し、その溶液を高周波誘導結合プラズマ(ICP)質量分析計に注入し、各元素ごとに測定した。測定下限は、おおよそ0.02～0.005 ng/Nm³程度である。

【0075】次に、前記工程で製造された光学用合成石英ガラス母材の切削、加工等を行い、得られた部材を用いて表5に示した加熱成形条件で、加熱、成形、均温化処理を行った後、5℃/分未満の速度で冷却することにより仮想温度分布を形成し、光学用合成石英ガラス材を用いた光学用合成石英ガラス製品の製造を終了した。得られた光学用合成石英ガラス製品の特性を下記の表6に示している。

【0076】なお、屈折率変動分布(Δn)が実施例に係る光学用合成石英ガラス材に比べて大きい、比較例に係る光学用合成石英ガラス材についても、加熱成形条件及び製品特性を下記の表5及び表6に記載している。

【0077】

【表1】

	光学用合成石英ガラス母材の製造条件										母材の加熱成形条件				
	事前仮焼		仮焼		昇温		透 明 化		冷却		加 热		冷却		
温度(℃)	時間(hr)	圧力(Pa)	温度(℃)	時間(hr)	圧力(Pa)	温度(℃)	時間(hr)	圧力(Pa)	温度(℃)	時間(hr)	温度(℃)	時間(hr)	冷却の有無	(℃/分)	
実施例1	1300	4	10	1250	30	5	1	1500	5	1	1700	1	有	20	
実施例2	1400	2	3	1250	30	5	1	1470	5	5	1700	1	有	20	
実施例3	-	-	-	1250	30	5	4	1520	5	5	1700	1	有	20	
実施例4	1350	3	3	1300	30	5	2	1520	5	5	1700	1	有	6	
実施例5	-	-	-	1350	30	30	2	1520	5	30	1.5	1700	1	有	20
実施例6	1320	1	10	1250	30	5	2	1520	5	5	1800	1	無	20	
実施例7	1380	1	10	1300	30	5	1	1520	5	5	2	1700	1	有	20
実施例8	-	-	-	1300	30	5	4	1520	5	5	2	1700	1	有	20
実施例9	1350	3	30	1250	30	30	2	1520	5	30	1.5	1800	1	無	20
実施例10	1350	3	10	1250	30	10	2	1520	5	10	1.5	1700	1	有	20
実施例11	1350	3	40	1250	30	40	2	1520	5	40	1.5	1700	1	有	20
実施例12	1350	3	30	1250	30	30	2	1520	5	30	1.5	1900	1	有	20
実施例13	1350	3	50	1250	30	50	2	1520	5	50	1.5	1600	1	有	20

【0078】

【表2】

	光学用合成石英ガラス母材の製造条件										冷却速度(°C/分)						
	事前仮焼		仮焼		昇温		透 明 化		冷却								
温度(°C)	時間(hr)	圧力(Pa)	温度(°C)	時間(hr)	圧力(Pa)	温度(°C)	時間(hr)	圧力(Pa)	温度(°C)	時間(hr)	冷却の有無						
比較例1	-	-	1350	10	70	1	1520	5	10	2	1700	1	有	20	1400	5	1
比較例2	-	-	1330	10	70	1	1520	5	10	2	1700	1	有	20	1400	0	1
比較例3	-	-	1330	15	70	1	1520	5	10	2	1700	1	有	20	1200	5	1
比較例4	-	-	1150	10	100	2	1520	5	10	2	1700	1	有	20	1550	5	1
比較例5	-	-	1300	12	70	1	1520	5	10	2	1700	1	有	6	1400	5	1
比較例6	-	-	1150	5	100	2	1520	5	10	2	1700	1	有	20	1550	5	6
比較例7	-	-	1190	10	40	1	1520	5	40	2	1700	1	有	20	1450	5	1
比較例8	-	-	1190	15	30	1	1520	5	30	2	1700	1	有	20	1400	5	1
比較例9	-	-	1210	10	55	1	1520	5	55	2	1800	1	無	20	1400	5	1
比較例10	-	-	1190	10	50	1	1520	5	50	2	1900	1	有	20	1350	5	1
比較例11	-	-	1410	5	30	1	1520	5	30	2	1700	1	有	20	1450	5	1

【0079】

【表3】

寸法 直径×長さ (mm)	C1 濃度	OH 基濃度	特 性						複屈折率 (mm/cm)	脈理		
			中央部 (ppm)	周辺部 (ppm)	ΔOH (ppm)	$\Delta n_{\text{換算}} \times 10^{-6}$ 値	中央部 (°C)	周辺部 (°C)	$\Delta F.T.$ (°C)	$\Delta n_{\text{換算}} \times 10^{-6}$ 値		
実施例1 260x60	< 1	< 1	20	5	1.5	1541	1542	1	-1.5	0.6	≤ 3 三方向刃-	
実施例2 260x60	< 1	< 1	30	10	2.0	1505	1506	1	-1.5	0.7	≤ 3 三方向刃-	
実施例3 200x150	< 1	< 1	40	15	2.5	1519	1520	1	-1.5	0.9	≤ 3 三方向刃-	
実施例4 150x150	< 1	< 1	25	10	1.5	1510	1511	1	-1.5	0.6	≤ 3 三方向刃-	
実施例5 150x150	< 1	< 1	45	15	3.0	1560	1562	2	-3.0	0.8	≤ 3 三方向刃-	
実施例6 260x60	< 1	< 1	25	15	10	1.0	1551	1552	1	-1.5	0.8	≤ 3 三方向刃-
実施例7 200x60	< 1	< 1	20	10	1.0	1520	1521	1	-1.5	0.7	≤ 3 三方向刃-	
実施例8 260x60	< 1	< 1	45	15	30	3.0	1559.5	1560	1.5	-2.3	0.9	≤ 3 三方向刃-
実施例9 260x60	< 1	< 1	60	15	45	4.5	1507	1510	3	-4.5	0.9	≤ 3 三方向刃-
実施例10 260x60	2	< 1	40	25	15	1.5	1521	1522	1	-1.5	0.7	≤ 3 三方向刃-
実施例11 260x60	10	3	60	22	38	3.8	1528	1531	3	-4.5	0.9	≤ 3 三方向刃-
実施例12 260x60	10	2	60	20	40	4.0	1521	1524	3	-4.5	0.9	≤ 3 三方向刃-
実施例13 260x60	< 1	< 1	100	50	50	5.0	1529	1532	3	-4.5	0.9	≤ 3 三方向刃-

寸法 直径×長 さ (mm)	製品特性						Δn ($\times 10^{-6}$) (nm/cm)	複屈折率 脈理
	ΔC_1 最大値 (ppm)	OH 濃度 中央部 (ppm)	OH 濃度 周辺部 (ppm)	ΔOH (ppm)	Δn 換算 値 $\times 10^{-6}$	仮想温度 (F.T.)		
比較例 1 260x60	< 1	< 1	42	22	2.0	1389	1.5	3.3 ≤ 3 三方向引- 張
比較例 2 260x60	< 1	< 1	43	18	2.5	1482	1.5	3.8 ≤ 3 三方向引- 張
比較例 3 200x150	< 1	< 1	37	17	2.0	1206	1.5	2.3 ≤ 3 三方向引- 張
比較例 4 150x150	5	2	120	60	6.0	1543	1.0	-1.5 ≤ 3 三方向引- 張
比較例 5 150x150	< 1	< 1	48	28	2.0	1398	1.0	4.6 ≤ 3 三方向引- 張
比較例 6 200x50	7	4	92	42	5.0	1562	1567	5 ≤ 3 三方向引- 張
比較例 7 260x60	4	< 1	80	40	4.0	1439	1440	1 ≤ 3 三方向引- 張
比較例 8 260x60	2	< 1	60	35	2.5	1397	1398	1 ≤ 3 三方向引- 張
比較例 9 260x60	5	2	100	55	4.5	1388	1389	1 ≤ 3 三方向引- 張
比較例 10 260x60	5	< 1	77	32	4.5	1338	1339	1 ≤ 3 三方向引- 張
比較例 11 260x60	10	< 1	63	28	3.5	1446	1447	1 ≤ 3 三方向引- 張

【0081】

【表5】

	合成石英ガラス母材の加熱成形条件							
	加 热		ホットプレスの有無	冷 却		均 温 化		冷 却
	温度 (°C)	時間 (hr)		速度 (°C/分)	温度 (°C)	時間 (hr)	速度 (°C/分)	
実施例14	1700	1	有	20	1550	5	4.5	
実施例15	1700	1	有	20	1550	5	1	
実施例16	1700	1	有	20	1550	5	2	
実施例17	1700	1	有	20	1550	5	4	
比較例12	1700	1	有	20	1350	5	1	
比較例13	1700	1	有	20	1400	5	1	
比較例14	1700	1	有	20	1550	5	6	
比較例15	1700	1	有	20	1550	5	1	

【0082】

【表6】

寸法 直径×長さ (mm)	C1 濃度 最大値 (ppm)	OH 基濃度			仮想温度 (F.T.)			Δn ($\times 10^{-6}$)	複屈折率 (m/cm)	脈理
		△Cl (ppm)	中央部 (ppm)	周辺部 (ppm)	△OH (ppm)	△n換算 値 $\times 10^{-6}$	中央部 (°C)	周辺部 (°C)	△F.T. (°C)	△n換算 値 $\times 10^{-6}$
実施例14 260x60	25 < 1	860	820	40	4.0	1537	1540	3	-4.5	0.9
実施例15 260x60	30 < 1	690	675	15	1.5	1529	1530	1	-1.5	0.7
実施例16 150x150	20 < 1	800	780	20	2.0	1546.5	1548	1.5	-2.3	0.7
実施例17 200x150	25 < 1	820	790	30	3.0	1518	1520	2.0	-3.0	0.8
比較例12 260x60	30 10	860	820	40	4.0	1335	1335	1	1.5	5.4
比較例13 260x60	40 10	777	752	25	2.5	1394	1395	1.0	1.5	4.2
比較例14 150x150	25 7	908	898	10	1.0	1537	1542	5	-7.5	6.9
比較例15 200x150	30 5	801	791	10	4.5	1507	1508	1.0	-1.5	3.0

【0083】上記の表3及び表6に示した結果より明らかなように、実施例に係る光学用合成石英ガラス製品の中央部分にOH基濃度の極大値となる領域が存在し、該領域を中心に周辺部分にいくに従ってOH基濃度が次第に低下し、壁面部分で濃度の最小値となる濃度分布が存在し、このOH基濃度分布に基づく屈折率変動分布（屈折率変動幅 Δn : $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-6}$ ）を打ち消すように、仮想温度分布に起因する屈折率変動分

布（屈折率変動幅 Δn : $-1.5 \times 10^{-6} \sim -4.5 \times 10^{-6}$ ）が形成されているので、前記光学用合成石英ガラス材の内部全体の屈折率が極めて均一（屈折率変動幅 $\Delta n \leq 0.9 \times 10^{-6}$ ）になる。また、複屈折率も $3 \text{ nm}/\text{cm}$ 以下と極めて小さく、脈理が三方向フリーの均質性に優れた材料となる。さらに、実施例に係る光学用合成石英ガラス製品の金属不純物含有量はトータル量として、 0.15 ppm 未満であり、各金属不純物含有量

は、Alの含有量が0.01 ppm以下、Na、K、及びLiの各含有量が0.02 ppm以下、Ca、Fe、Ti、Cr、Ni、P、B、Mg、Cu、Zr、及びZnの各含有量が0.008 ppm以下であった。この光学用合成石英ガラス製品中の不純物濃度はプラズマ発光(ICP) 分析法及び放射化分析法により測定した。

【0084】他方、表4及び表6の結果より明らかにように、比較例に係る光学用合成石英ガラス製品においては、OH基の最大値と最小値との濃度差が大きすぎるか、又はOH基濃度分布により形成される屈折率の変動分布と、形成された仮想温度分布による屈折率変動分布が加算されたかたちになっているため、全体の屈折率変動幅が実施例に係る光学用合成石英ガラス製品の3倍を超えた値となっている。また、均温化の後の冷却で、その速度が早すぎる場合には、複屈折率が10 nm/cm以下と異方性が大きくなっている。

【0085】

【発明の効果】以上詳述したように本発明に係る光学用合成石英ガラス材(1)にあっては、中央部分にOH基濃度が極大となる領域が存在し、該領域を中心に周辺部分にいくに従ってOH基濃度が次第に低下し、前記OH基濃度の分布に基づく屈折率分布を打ち消すように、仮想温度分布に起因する屈折率分布が形成されており、OH基濃度の最大値と最小値との差が45 ppm以下であるので、前記光学用合成石英ガラス材の内部全体の屈折率分布を極めて均一的なものとすることができます。

【0086】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材(2)にあっては、上記(1)記載の光学用合成石英ガラス材であって、直徑が約200~300 mmで、長さが約60~150 mmであり、屈折率の変動幅(Δn)が 1×10^{-6} 未満であり、大きなサイズのもので、かつ屈折率の変動分布が小さい光学用合成石英ガラス材を提供することができる。

*

* 【0087】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材(3)にあっては、上記(1)又は(2)記載の光学用合成石英ガラス材であって、塩素濃度が1 ppm以下であるので、前記塩素に起因する屈折率の影響を防止することができ、透過率の低下も防止することができる。

【0088】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材(4)にあっては、上記(1)又は(2)記載の光学用合成石英ガラス材であって、塩素濃度の最大値と最小値との差が1 ppm以下であるので、前記塩素に起因する屈折率の影響を防止することができる。

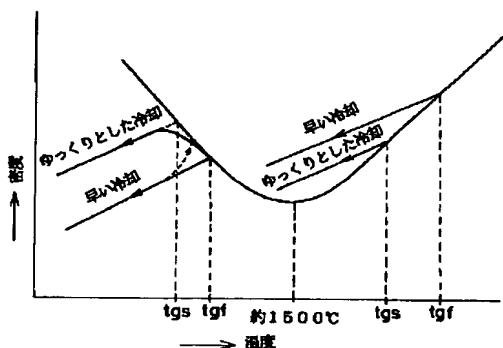
【0089】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス材の製造方法(5)にあっては、上記(1)~(4)記載の光学用合成石英ガラス材の製造方法であって、OH基濃度分布を有する光学用合成石英ガラス母材を1500~2000°Cの温度に加熱した後、前記加熱温度より室温まで5°C/分以下の速度で徐冷し、前記OH基濃度の分布に基づく屈折率分布を打ち消すように、仮想温度分布を形成するので、中央部分に極大値となる領域が存在し、該領域を中心に周辺部分にいくに従って次第に低下するように形成されたOH基濃度分布に基づく屈折率変動分布を打ち消すように、仮想温度分布に起因する屈折率変動分布を形成することができ、前記光学用合成石英ガラス材内部全体の屈折率を極めて均一に保つことができる。

【0090】また、本発明に係る光学用合成石英ガラス製品(6)にあっては、上記(1)~(4)記載の光学用合成石英ガラス材が使用されて形成されているので、屈折率等の光学的特性の均一さに極めて優れた光学用合成石英ガラス製品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】石英ガラスの温度と密度との関係、及び冷却の際の密度の変化を様子を示したグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 中村 哲之
兵庫県尼崎市東向島東之町1番地 住金石
英株式会社内